

DOCKET NO.: 279820US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Masayuki SHIRAI, et al.  
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION  
FILED: HERewith  
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/04499  
INTERNATIONAL FILING DATE: March 30, 2004  
FOR: METHOD OF HYDROGENATING PHENOL

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2003-115094	18 April 2003
Japan	2003-299181	22 August 2003
Japan	2003-421700	18 December 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/04499. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number  
**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

30. 3. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

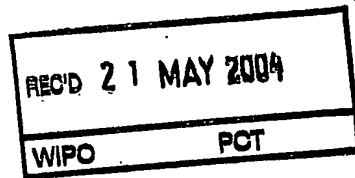
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 4月18日

出願番号  
Application Number: 特願2003-115094  
[ST. 10/C]: [JP2003-115094]

出願人  
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

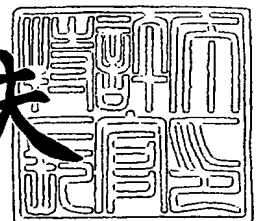


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 231T03002

【提出日】 平成15年 4月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 45/65  
C07C 49/303  
C07C 29/145  
C07C 35/08

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内

【氏名】 白井 誠之

【発明者】

【住所又は居所】 ホミ バハ ロード, プネー411008, インド国立化学研究所内

【氏名】 チャンドラシェクハール バサント ロード

【発明者】

【住所又は居所】 ナンデッドー431601, インド ネタジスバーシチャンドラボーズ大学内

【氏名】 ウデイ ダットパン ジョシ

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内

【氏名】 鳥居 一雄

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代理人】

【識別番号】 100102004

【弁理士】

【氏名又は名称】 須藤 政彦

【電話番号】 03-5202-7423

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェノール類の水素化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二酸化炭素を用いてフェノール類を水素化する方法において、二酸化炭素を用いてロジウム及び／又はルテニウム担持触媒の存在下でフェノール類と水素を反応させて、フェノール類を水素化することを特徴とするフェノール類の水素化方法。

【請求項 2】 二酸化炭素として、温度 20～250℃及び圧力 0.1～50 MPa の二酸化炭素を用いることを特徴とする請求項 1 に記載のフェノール類の水素化方法。

【請求項 3】 温度 20～250℃及び圧力 0.1～50 MPa の条件下の水素を用いることを特徴とする請求項 1 から 2 のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

【請求項 4】 二酸化炭素として、超臨界条件下の二酸化炭素を用いることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

【請求項 5】 フェノール類として、フェノール又はクレゾールを用いることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

【請求項 6】 クレゾールとして、メタクレゾール、オルトクレゾール及びパラクレゾールの少なくとも一種を含むクレゾールを用いることを特徴とする請求項 5 に記載のフェノール類の水素化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、工業的に重要なフェノールの水素化プロセスを有害な有機溶媒を使用しない環境調和型プロセスで実施することを可能とする新しいフェノール類の水素化方法に関するものであり、更に詳しくは、例えば、超臨界条件下の二酸化炭素等の二酸化炭素と高活性のロジウム及び／又はルテニウム担持触媒を用いて、従来技術より低い反応温度で、触媒の活性低下を防いで、フェノール類を効率良く水素化する方法に関するものである。例えば、フェノールの水素化によって

得られるシクロヘキサノンとシクロヘキサノールは、アジピン酸や  $\epsilon$ -カプロラクタムの原料として工業的に極めて重要な物質である。本発明は、これらの工業的に重要な物質を効率良く生産することを可能とするとともに、従来のフェノール水素化プロセスにおける問題点を抜本的に解消することを可能とする新規フェノール類の水素化方法を提供するものとして有用である。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

66-ナイロンの原料であるアジピン酸及び6-ナイロンの原料である  $\epsilon$ -カプロラクタムは、世界規模でそれぞれ年間220万トン及び370万トン製造されている。アジピン酸は、工業的に、シクロヘキサノン、シクロヘキサノールあるいはその混合物を硝酸で酸化することにより得られる。一方、 $\epsilon$ -カプロラクタムは、シクロヘキサノンからオキシム化したシクロヘキサノンオキシムの転位反応によって得られている。そして、これらのシクロヘキサノンとシクロヘキサノールを含むKAオイルは、シクロヘキサン酸化プロセスやフェノール水素化プロセスによって製造されており、KAオイルの生産量は、年間500万トンと報告されている（非特許文献1参照）。

#### 【0003】

しかし、これらのプロセスのうち、シクロヘキサン酸化プロセスでは、20%程度の高次酸化物が生成し、その処理が問題となっている。一方、フェノール水素化プロセスでは、担持パラジウム触媒を用いた気相法によって、フェノール等を130～180℃の温度範囲で反応させて、フェノールのベンゼン環を水素化してKAオイルが得られている（非特許文献2参照）。このフェノールの水素化方法は、反応温度が高いため、反応中に炭素質物質が表面に堆積することによって触媒が失活しやすい欠点があり、反応を低温化することが課題となっている。また、二酸化炭素と5%パラジウム触媒を用いて、250～400℃及び( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) 圧力120 barの反応条件で、水素化反応によって、メタクレゾールから3-メチルシクロヘキサノンと3-メチルシクロヘキサノールを合成する方法が提案されている（特許文献1参照）。しかし、この種の水素化方法には、脱酸素反応が起きて、官能基が離脱してメチルシクロヘキサンやトルエンの様な

不要な副産物が生成するという欠点が認められる。また、これらの水素化方法に使用されている触媒の担持金属がパラジウムに限定されているため、反応温度を下げたり、あるいは活性や選択性等の特性向上が困難になってきており、新たな高活性の金属触媒の開発が求められている。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特表 2000-508653号公報

##### 【非特許文献1】

石油化学プロセス、石油学会編、講談社、144～148頁（2001）

##### 【非特許文献2】

N. Mahata and V. Vishwanathan, Journal of Catalysis, 196, 262-270 (2000)

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

前述したように、従来のフェノール水素化プロセスは、反応温度が高いため、触媒活性の低下が起り易かったり、あるいは不要な副生成物が得られる等の欠点があり、反応温度の低温化が要望されている。また、従来のフェノール水素化プロセスは、触媒に用いられる金属がパラジウムに限定されているため、選択性等の反応制御を更に進展させるのが困難である欠点を有していた。このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、これらの問題点を抜本的に解決すべく長年鋭意検討を重ねた結果、ロジウム及び／又はルテニウム担持触媒と二酸化炭素を反応に関与させることによって反応温度を低下させ、且つ高効率でフェノール類の水素化反応が進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、二酸化炭素とロジウム及び／又はルテニウム担持触媒を用いて、フェノール類を効率良く水素化することを可能とする新規フェノール類の水素化方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、上記フェノール類の水素化プロセスにより、例えば、シクロヘキサノンとシクロヘキサノール等の化合物を、低い反応温度で、且つ高効率に

製造する方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 二酸化炭素を用いてフェノール類を水素化する方法において、二酸化炭素を用いてロジウム及び／又はルテニウム担持触媒の存在下でフェノール類と水素を反応させて、フェノール類を水素化することを特徴とするフェノール類の水素化方法。

(2) 二酸化炭素として、温度 20～250℃及び圧力 0.1～50 MPa の二酸化炭素を用いることを特徴とする前記 (1) に記載のフェノール類の水素化方法。

(3) 温度 20～250℃及び圧力 0.1～50 MPa の条件下の水素を用いることを特徴とする前記 (1) から (2) のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

(4) 二酸化炭素として、超臨界条件下の二酸化炭素を用いることを特徴とする前記 (1) から (3) のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

(5) フェノール類として、フェノール又はクレゾールを用いることを特徴とする前記 (1) から (4) のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

(6) クレゾールとして、メタークレゾール、オルトークレゾール及びパラークレゾールの少なくとも一種を含むクレゾールを用いることを特徴とする前記 (5) に記載のフェノール類の水素化方法。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明の説明を容易にするために、以下、フェノール、水素、二酸化炭素及び活性炭担持ロジウム触媒を、反応温度 80℃に設定した内容積 50 ml の反応容器に導入してフェノールを水素化する場合を例にとって詳細に説明する。

本発明者らが、種々の実験を経て開発した本発明のフェノール類の水素化方法は、例えば、80℃の反応温度の反応容器内で二酸化炭素とロジウム及び／又は



ルテニウム担持触媒を用いてフェノールと水素を約2時間で反応させて、フェノールを水素化してシクロヘキサノンとシクロヘキサノールを従来の反応温度より低い温度条件で合成することを可能とするフェノール類の水素化方法である。

#### 【0008】

本発明で基質原料として用いられるフェノール類としては、好適には、芳香族炭化水素核の水素原子を水酸基で置換した芳香族ヒドロキシ化合物が例示される。本発明では、これらのフェノール類を単にフェノールという場合もある。その水酸基の数に応じて1価フェノール、2価フェノール、3価フェノール等のように称し、2価以上を多価フェノール又はポリフェノールと称する。1価フェノールとしては、フェノール（ヒドロキシベンゼン）、クレゾール、チモール、カルバクロール等があげられる。2価フェノールとしては、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、オルシン、ウルシオール等があげられる。3価フェノールとしては、ピロガロール、フロログルシン、ヒドロキシヒドロキノン等があげられる。

#### 【0009】

フェノール類としては、その他、ベンゼン核2個をもつ2価のビスフェノールA、ナフタレン核を有する1価のナフトール、2価のビナフトール、アントラセン核をもつアントロール、アントラヒドロキノン等もあげられる。通常、フェノールは、石炭酸とも呼ばれ、ヒドロキシベンゼンに相当し、フェノール類の代表的なものである。クレゾールは、水酸基とメチル基の位置関係から、オルト・クレゾール、メタ・クレゾール及びパラ・クレゾールの3種の異性体が存在する。ここに示したフェノール類は、本発明に有効に用いることができるが、これらに制限されるものではない。本発明によるフェノール類の水素化方法の具体例として、例えば、フェノールの水素化について、フェノールを水素化してシクロヘキサノンとシクロヘキサノールを合成する反応式を、下記の一般式(1)及び一般式(2)に示す。

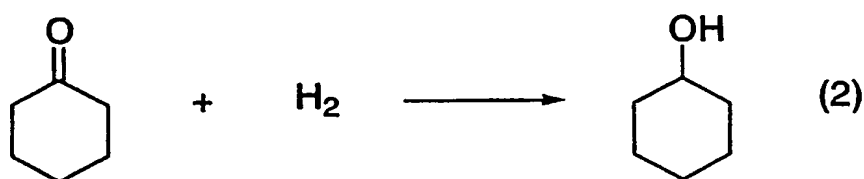
#### 【0010】

【化1】



【0011】

【化2】



【0012】

本発明のフェノール類の水素化方法においては、上記一般式（1）に示されるように、1個のフェノールのベンゼン核に4個の水素原子が付加して部分的水素化反応が進行してシクロヘキサノンが合成される。更に、上記一般式（2）に示されるように、1個のシクロヘキサノンに2個の水素原子が付加すれば、完全な水素化反応となり、シクロヘキサノールが得られる。フェノールの水素化反応は逐次反応で進行し、最初にシクロヘキサノンが生成し、更に、シクロヘキサノンの水素化反応が進捗し、シクロヘキサノールが合成され则认为られる。

【0013】

シクロヘキサノン、6-ナイロンの原料として、また、シクロヘキサノールは、6,6-ナイロンの原料として用いられるため、用途に対応してそれぞれを選択的に合成することは重要である。そのための触媒開発が期待されている。

#### 【0014】

本発明のフェノール類の水素化反応では、触媒として、ロジウム及び／又はルテニウムの担持触媒を好適に用いることができる。触媒中に上記のロジウム及びルテニウム中の少なくとも1種類以上の金属を含んでいれば本発明に有効に用いることができる。更に、これらのロジウム及びルテニウムに、Pd、Os、Ir、Ptの白金族金属、Ni、Co、Fe、Zn、Cu、Mn、Pb、Cd、Cr、Ag、Au、Hg、Ga、In、Ge、Sn、Al等の金属元素、Ca、Mg、Sr、Baの2A族元素、及び、Li、Na、K、Rb、Csのアルカリ金属の中の少なくとも1種以上の金属元素を付加あるいは合金化して作製した触媒を本発明に有効に用いることができる。

#### 【0015】

本発明において、ロジウム及び／又はルテニウム担持触媒の担体としては、好適には、例えば、活性炭、アルミナ、マグネシア、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、ゼオライト、粘土、カオリン、タルク、ペントナイト、あるいはこれらのゲル、ゾルを用いることができる。これらの適当な担体を混合して触媒に供しても良い。担体は、その表面に金属等の触媒活性点を分散させて高表面積の触媒としたり触媒の機械的強度を高めたりする目的で用いられる。担体は、反応を阻害したり触媒活性を阻害したりしないものであれば特に制限はなく、反応に対して触媒活性がある程度発現するものでも使用できる。

#### 【0016】

本発明に用いる触媒は、使用する前に、水素、窒素などのガス気流中で加熱処理することにより活性化することが望ましい。その際の処理温度は、通常、50～700℃の範囲であり、好ましくは80～600℃の範囲であり、より好ましくは80～500℃の範囲であり、及び最も好ましくは100～500℃の範囲である。処理温度が50℃未満では吸着物質の脱着が不十分となるため好ましくない。また、処理温度が700℃を越えると触媒に含まれる担体の構造が壊れや

すくなり、表面積が減少する傾向がでてくるとことや金属粒子の凝集が起こるので好ましくない。活性化処理の時間は、表面吸着物の量や処理温度により左右されるため特に限定されるものではないが、通常、0.1～100時間の処理時間が好適である。

#### 【0017】

次に、本発明の実施態様について説明する。本発明を実施するに際し、その反応方法は、バッチ式、セミバッチ式又は連続流通式の何れかの方法においても実施されうる。反応形態は、触媒を固体状態として、液相、気相、液-気混合相、あるいは超臨界流体相の何れかの形態で実施することもできる。更に、常圧あるいは加圧の何れかの状態で実施することも可能である。反応効率的な観点から、好ましくは超臨界条件下の二酸化炭素を用いることが推奨されるが、本発明は、これに限定されるものでない。

#### 【0018】

反応温度は、20℃以上であれば特に限定されないが、好ましい反応温度範囲は20～250℃であり、より好ましい反応温度範囲は30～200℃であり、更により好ましい反応温度範囲は35～150℃であり、及び最も好ましい反応温度範囲は35～100℃である。反応温度が、あまりに低ければ反応速度は低下して、効率の良い製造方法とはならず、また、極端に高くなれば反応装置コストやランニングコストが増大し、あるいは望ましい生成物の選択率や収率を低下させたりして経済的な方法とはならない。

本発明では、水素と二酸化炭素が反応に用いられる。通常用いられる反応圧力範囲は0.1～100MPaであり、好ましい反応圧力範囲は0.1～70MPaであり、より好ましい反応圧力範囲は1～50MPaであり、更により好ましい反応圧力範囲は10～50MPaであり、及び最も好ましい反応圧力範囲は10～40MPaである。

#### 【0019】

更に、本発明を実施するにあたり、例えば、バッチ反応を実施する際には、その反応時間は、特に限定されないが、好ましくは1分～20時間であり、より好ましくは0.1～10時間であり、更により好ましくは0.1～5時間であり、

及び最も好ましくは0.1～3時間である。

#### 【0020】

水素化反応を実施するに際し、原料である水素とフェノール類の仕込み組成は、特に限定されないが、例えば、フェノールの水素化反応において高い転化率を達成するには、フェノールに対する水素のモル比を高くすることが望ましい（部分水素化の理論当量は、フェノールに対し、水素は2当量及び完全水素化の理論当量は、フェノールに対し、水素は3当量である）。本発明においては、フェノール類に対する水素のモル比は、通常、0.1～1000の範囲で実施されるが、1～500の範囲で実施されることが好ましく、2～200の範囲がより好ましく、2～100の範囲が更により好ましく、及び2～50の範囲が最も好ましい。勿論、本発明においては、これらの範囲の値のみに限定されるものではない。

#### 【0021】

本発明の水素化反応に用いられる水素の温度は20℃以上及び圧力は0.1 MPa以上であれば一向に差し支えない。好ましい温度範囲は20～250℃であり、より好ましい温度範囲は30～200℃であり、更により好ましい温度範囲は35～150℃であり、及び最も好ましい温度範囲は35～100℃である。一方、水素の好ましい圧力範囲は0.1～50 MPaであり、より好ましい圧力範囲は1～30 MPaであり、更により好ましい圧力範囲は1～25 MPaであり、及び最も好ましい圧力範囲は3～20 MPaである。

#### 【0022】

本発明の水素化反応に関与させる二酸化炭素の温度は20℃以上及び圧力は0.1 MPa以上であれば一向に差し支えない。二酸化炭素の好ましい温度範囲は20～250℃であり、より好ましい温度範囲は30～200℃であり、更により好ましい温度範囲は35～150℃であり、及び最も好ましい温度範囲は35～100℃である。一方、二酸化炭素の好ましい圧力範囲は0.1～50 MPaであり、より好ましい圧力範囲は1～30 MPaであり、更により好ましい圧力範囲は1～25 MPaであり、及び最も好ましい圧力範囲は7.4～25 MPaである。

## 【0023】

本発明において、フェノール類及び水素を仕込む際に、二酸化炭素を導入して反応に関与させるが、この場合、特に溶媒を使用する必要はない。しかしながら、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、アルコール類、ケトン類、水等の溶媒を用いてフェノール類を希釈して仕込んででも一向に差し支えない。

## 【0024】

本発明において、触媒の使用量は、特に限定されないが、例えば、バッチ反応にて実施する場合には、原料であるフェノール類に対して重量%で0.01～200%の範囲の値を用いることができ、好ましくは、0.05～100%の範囲の値を用いることができ、より好ましくは0.05～50%の範囲の値を用いることができ、更に好ましくは0.1～30%の範囲の値を用いることができ、及び最も好ましくは0.1～10%の範囲の値を用いることができる。これらの値は、反応方式、反応条件、原料及び触媒等に応じて適宜設定されるが、あまりに触媒使用量が少ない場合には実質的に反応の進行が低下し、また、多い場合には接触等の効率を低下させたり、製造コストの増加につながる等のトラブルが生じる恐れがある。

## 【0025】

本発明を実施した後、生成物は、水素及び二酸化炭素を放出した後に得られた混合溶液中に未反応原料等と共に含有されるが、通常の蒸留、抽出、晶出、カラム分離等の分離精製方法により目的の化合物を単離精製することができる。例えば、反応が終了した後、得られた生成物は、未反応原料と共にメタノールで抽出して、液体クロマトグラフ測定装置、ガスクロマトグラフ測定装置、ガスクロマトグラフー質量分析装置、NMR測定装置等によって生成物の同定や定量分析が行われ、水素化反応の転化率や選択性のデータが調べられる。

## 【0026】

本発明において、例えば、フェノールの水素化によってシクロヘキサノンとシクロヘキサノールが得られる。この反応を例にとって、転化率及び選択率に及ぼす操作条件の効果を説明する。反応温度は45～80℃の間ではフェノールの転化率は反応温度の上昇とともに急激に高くなり、シクロヘキサノールの選択性が

少しずつ向上する傾向が認められる。また、反応時間が長くなるにつれ、フェノールの転化率とシクロヘキサノールの選択性が大きくなる傾向を示す。更に、触媒量を増加することに伴って、シクロヘキサノールの選択性が大きくなっている。従って、反応温度、反応時間、触媒量等を変化させることによって、技術的及び経済的に最適な反応条件を選択できる。

#### 【0027】

一方、水素圧を一定にした場合、二酸化炭素圧力の上昇に伴ってフェノールの転化率は高くなり、シクロヘキサノールの選択性が向上する傾向を示す。二酸化炭素圧力を一定にして、水素圧を上昇させると、この場合は、フェノールの転化率及びシクロヘキサノールの選択性が高くなる傾向を示す。

#### 【0028】

従来技術のフェノール水素化プロセスにより、例えば、アルミナ担持パラジウム触媒を用いて、フェノール/シクロヘキサン=1/2 (モル比) の混合溶液を水素気流中 (水素/フェノール=5.4 (モル比)) にフェノール流速: 0.0135 mol/hour で導入して 230℃ で反応させて、フェノールを水素化した例では、流通反応開始時ではフェノール転化率 77% でシクロヘキサノン 98% 及びシクロヘキサノール 2% であった。しかしながら、この方法では、触媒上に炭素質物質が堆積することによる転化率の活性低下が起こる欠点があり、転化率の値は反応開始 30 分後: 63%、1 時間後: 55%、2 時間後: 44% 及び 2 時間後: 42% となっている。また、この方法では、フェノールだけを使用する実験操作が困難であり、有害なシクロヘキサンを溶媒として使用することが必要とされている (非特許文献 2 参照)。

#### 【0029】

これに対して、本発明のフェノール類の水素化方法では、フェノール類の水素化反応を従来技術における反応温度を低下させて行うことが可能である。また、反応温度が低下することによって、触媒の活性低下を防ぐことができ、更に、新たなロジウム及び/又はルテニウム担持金属触媒をフェノール類の水素化反応に適用してフェノール類の水素化を高効率化でき、本発明は、従来技術の問題点を解消した新しいフェノール水素化プロセスを提供するものとして有用である。

## 【0030】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。しかしながら、本実施例は、本発明の好適な例を説明したものであり、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

## 実施例 1

内容積 50 ml のステンレス製高圧反応装置にフェノール 0.02 モルと活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5 %、Wako Chemicals 製品）0.0228 g を入れ、圧力 10 MPa の水素及び圧力 10 MPa の二酸化炭素を導入して、反応温度 80 °C で 2 時間水素化反応を行った。反応終了後、水素と二酸化炭素を放出し、得られた生成物をメタノール抽出によって回収し、ガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 100 % であり、選択率はシクロヘキサノール 87 % 及びシクロヘキサノン 13 % であった。

## 【0031】

## 実施例 2

実施例 1 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、触媒量を 0.0749 g に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

## (反応条件)

基質原料：フェノール 0.02 モル

水素圧力：10 MPa

二酸化炭素圧力：10 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5 %、Wako Chemicals 製品） 0.0749 g

反応温度：80 °C

反応時間：2 時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 100 % であり、選択率はシクロヘキサノール 99 % 及びシクロヘキサノン 1 % であった。

## 【0032】



## 実施例 3

実施例 1 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応時間を 20 分に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料: フェノール 0.02 モル

水素圧力: 10 MPa

二酸化炭素圧力: 10 MPa

触媒: 活性炭担持ロジウム触媒 (金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品) 0.0228 g

反応温度: 80℃

反応時間: 20 分

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 49% であり、選択率はシクロヘキサノール 50% 及びシクロヘキサノン 50% であった。

【0033】

## 実施例 4

実施例 1 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度条件を 55℃ に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料: フェノール 0.02 モル

水素圧力: 10 MPa

二酸化炭素圧力: 10 MPa

触媒: 活性炭担持ロジウム触媒 (金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品) 0.0228 g

反応温度: 55℃

反応時間: 2 時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 53% であり、選択率はシクロヘキサノール 83% 及びシクロヘキサノン 17% であった。

## 【 0 0 3 4 】

## 実施例 5

実施例 1 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度条件を 4 5 ℃に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0. 0 2 モル

水素圧力：1 0 M P a

二酸化炭素圧力：1 0 M P a

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5 %、W a k o C h e m i c a l s 製品） 0. 0 2 2 8 g

反応温度：4 5 ℃

反応時間：2 時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 3 5. 4 % であり、選択率はシクロヘキサノール 6 6 % 及びシクロヘキサノン 3 4 % であった。

## 【 0 0 3 5 】

## 実施例 6

実施例 1 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度条件 5 5 ℃及び二酸化炭素圧力を 2 0 M P a に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0. 0 2 モル

水素圧力：1 0 M P a

二酸化炭素圧力：2 0 M P a

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5 %、W a k o C h e m i c a l s 製品） 0. 0 2 2 8 g

反応温度：5 5 ℃

反応時間：2 時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 8 7 % であり、選択率はシクロヘキサノール 6 5 % 及びシクロヘキ

サノン 35%であった。

### 【0036】

#### 実施例 7

実施例 1 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度条件 55℃及び水素圧力を 6 MPa に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0.02 モル

水素圧力：6 MPa

二酸化炭素圧力：10 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品） 0.0228 g

反応温度：55℃

反応時間：2 時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 39% であり、選択率はシクロヘキサノール 60% 及びシクロヘキサノン 40% であった。

### 【0037】

#### 実施例 8

実施例 1 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、触媒の再使用の可能性を調べるため、同一の触媒を再使用して転化率及び選択率の変化を調べた。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0.02 モル

水素圧力：10 MPa

二酸化炭素圧力：10 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品） 0.0228 g

反応温度：80℃

反応時間：2 時間

試験結果を下表に示す。10回までの再使用試験において、フェノールの転化率、及びシクロヘキサノールとシクロヘキサノンの選択率は殆んど変化せず、触媒活性の失活は認められなかった。

#### 試験結果

試験回数	フェノール 転化率 (%)	選択率 (%)	
		シクロヘキサノール	シクロヘキサノン
1 回目	100	87	13
2 回目	100	87	13
3 回目	100	88	12
5 回目	100	87	13
10 回目	100	88	12

【0038】

#### 実施例 9

実施例 1 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度条件を 55℃及び触媒を活性炭担持ルテニウム触媒（金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品）0.0639 g に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

（反応条件）

基質原料：フェノール 0.02 モル

水素圧力：10 MPa

二酸化炭素圧力：10 MPa

触媒：活性炭担持ルテニウム触媒（金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品）0.0639 g

反応温度：55℃

反応時間：2 時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 30% であり、選択率はシクロヘキサノール 95% 及びシクロヘキサノン 5% であった。

【0039】

#### 比較例 1

実施例 4 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、触媒を活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量 5 %、Wako Chemicals 製品）0.0467 g に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

（反応条件）

基質原料：フェノール 0.02 モル

水素圧力：10 MPa

二酸化炭素圧力：10 MPa

触媒：活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量 5 %、Wako Chemicals 製品）0.0467 g

反応温度：55℃

反応時間：2 時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 1 % であり、選択率はシクロヘキサノール 46 % 及びシクロヘキサノン 54 % であった。

【0040】

比較例 2

実施例 1 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、触媒を活性炭担持白金触媒（金属担持量 5 %、Wako Chemicals 製品）0.0780 g に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

（反応条件）

基質原料：フェノール 0.02 モル

水素圧力：10 MPa

二酸化炭素圧力：10 MPa

触媒：活性炭担持白金触媒（金属担持量 5 %、Wako Chemicals 製品）0.0780 g

反応温度：80℃

反応時間：2 時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 1 % であり、選択率はシクロヘキサノール 3 % 及びシクロヘキサノ

ン 97%であった。

#### 【0041】

##### 実施例 10

内容積 50 ml のステンレス製高圧反応装置にメタクレゾール 0.0185 モルと活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品）0.0455 g を入れ、水素：9 MPa 及び二酸化炭素：11 MPa を導入して、反応温度 55℃ で 2 時間水素化反応を行った。反応終了後、水素と二酸化炭素を放出し、得られた有機物をメタノール抽出によって回収し、ガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、メタクレゾールの転化率は 99% であり、選択率はメターメチルシクロヘキサノール 17% 及びメターメチルシクロヘキサノン 83% であった。

#### 【0042】

##### 実施例 11

実施例 9 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、基質をオルトクレゾール 0.0185 モルに変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

（反応条件）

基質原料：オルトクレゾール 0.0185 モル

水素圧力：9 MPa

二酸化炭素圧力：11 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品） 0.0455 g

反応温度：55℃

反応時間：2 時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、オルトクレゾールの転化率は 88% であり、選択率はオルトメチルシクロヘキサノール 69% 及びオルトメチルシクロヘキサノン 31% であった。

#### 【0043】

##### 実施例 12

実施例 9 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、基質をパラクレゾール

0.0185 モルに変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：パラクレゾール 0.0185 モル

水素圧力：9 MPa

二酸化炭素圧力：11 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5 %、Wako Chemicals 製品） 0.0455 g

反応温度：55℃

反応時間：2 時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、パラクレゾールの転化率は 47 % であり、選択率はパラメチルシクロヘキサノール 45 % 及びパラメチルシクロヘキサノン 55 % であった。

【0044】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、フェノール類の水素化方法に係るものであり、本発明により、（1）二酸化炭素を反応に関与させたフェノールの水素化反応において、ロジウム及び／又はルテニウムを担持した触媒を用いることによって、従来技術より反応温度を下げる事が可能となり、触媒の活性低下を防ぐことができる、（2）有害な有機溶媒を使用しない環境調和型のフェノールの水素化反応を提供できる、（3）新たな担持金属触媒をフェノール類の水素化反応に適用してフェノール水素化プロセスを高効率化でき、低コスト化を実現することができる、（4）反応に用いる触媒は固体であるから、生成物から簡単に分離でき、蒸留や溶媒抽出などによって精製できる、（5）工業的に重要なフェノール類の水素化反応を環境調和型プロセスによって効率的に実施できる、という格別の効果が奏される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 工業的に有利にフェノール類を水素化するための新しいフェノール類の水素化方法を提供する。

【解決手段】 二酸化炭素を反応に関与させたフェノール類の水素化反応において、ロジウム及び／又はルテニウム担持触媒を用いることによって、従来方法より低い反応温度で効率良くフェノール類を水素化することを特徴とするフェノール類の水素化方法、二酸化炭素として、温度 2 0 ～ 2 5 0 ℃ 及び圧力 0 . 1 ～ 5 0 M P a の二酸化炭素を用いることを特徴とする上記方法、及び温度 2 0 ～ 2 5 0 ℃ 及び圧力 0 . 1 ～ 5 0 M P a の条件下の水素を用いることを特徴とする上記方法。

【効果】 有害な有機溶媒を使用しない環境調和型のフェノール水素化プロセスを実現できる。

【選択図】 なし



特願 2003-115094

出願人履歴情報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日	2001年 4月 2日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1-3-1
氏 名	独立行政法人産業技術総合研究所